

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-166083

(43)Date of publication of application : 22.06.1999

(51)Int.Cl.

C08L 23/06

C08F 4/60

(21)Application number : 10-277048

(71)Applicant : NIPPON POLYOLEFIN KK

(22)Date of filing : 30.09.1998

(72)Inventor : YASUKAWA YUICHIRO

SASAKI YOSHITO

NAGAOKA KOJI

TONEAKI NOBUHIRO

(30)Priority

Priority number : 09266654 Priority date : 30.09.1997 Priority country : JP

## (54) POLYETHYLENE-BASED RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyethylene-based resin composition that has excellent moldability in high-speed molding operation with good flowability and gives moldings of excellent toughness, impact strength, ESCR, resistance to draw, and wall thickness uniformity.

SOLUTION: This polyethylene resin composition has (a) a high-load melt flow rate(HLMFR) of 50-200g/10 min; (b)0 a strand extrusion time of 24 seconds at 190° C in capillograph; (c) a dice well of  $\geq 90\%$  in the measurement of HLMFR; (d) an HLMFR, density (d) and stress cracking resistance according to the constant pressure method (ESCR) satisfying the relation of the formula; (e) no fish eye of 0.5 mm $\phi$  or larger diameter recognizes in the film of 20  $\mu$ m thickness and 100/0.1 m2 or less fish eyes of 0.1 mm-0.5 mm $\phi$ ; observed in the film of 20  $\mu$ m thickness:

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.01.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**


---

[Claim(s)]

[Claim 1] polyethylene system resin constituent: characterized by satisfying the conditions of the following (\*\*) - (\*\*) -- (\*\*) -- a high load melt flow rate (HLMFR) -- 50-200g/— for 10 minutes The extrusion time amount of a (b) KYAPI log rough 190 degree C strand 24 seconds or more, (\*\*) -- the die swell at the time of high load melt flow rate (HLMFR) measurement 90% or more (\*\*) -- the stress-cracking-proof nature (ESCR) (unit: time amount) in the pressure constant method for BET method when fabricating in a high load melt flow rate (HLMFR) (unit: g / 10 minutes), a consistency (d) (unit: g/cm<sup>3</sup>), and a bottle — a formula (1)

[Equation 1]

$$(\text{HLMFR}) \times (\text{ESCR}) / 0.83 (d - 0.95) \times 10^3 \geq 2500 \quad (1)$$

It is in \*\*\*\*\*, and it is a (e) 20micrometer thickness film, and the fish eye more than 0.5mmphi is not accepted, but the fish eyes below 0.1mm or more 0.5mmphi are or less [ 0.1m ] 100 pieces / 2.

[Claim 2] The two-component system (polyethylene A) 85 % of the weight -50 % of the weight which consists of an amount component of giant molecules (a1) obtained using a magnesium compound system Ziegler type catalyst, and a low molecular weight constituent (a2). It consists of (Polyethylene B) 50 % of the weight -15 % of the weight obtained using the Philips mold catalyst. (1) The high load melt flow rate (HLMFR) of the amount component of macromolecules (a1) of said two-component system polyethylene (A) 0.2g / 10 minutes - 5g / 10 minutes, A consistency is 0.92 - 0.96 g/cm<sup>3</sup>. The melt flow rate (MFR) of a low molecular weight constituent (a2) 20g / 10 minutes - 200g / 10 minutes, A consistency is 0.92 - 0.98 g/cm<sup>3</sup>. The rate of the amount component of macromolecules (a1) and a low molecular weight constituent (a2) Less than 5 - 30 % of the weight (a1) of former, The high load melt flow rate (HLMFR) of the polyethylene (B) which is the range of 95 - 70 % of the weight or more of latters (a2), and is obtained using the (2) Philips mold catalyst 2g / 10 minutes - 20g / 10 minutes, The polyethylene system resin constituent according to claim 1 whose consistency is 0.92 - 0.96 g/cm<sup>3</sup>.

[Claim 3] The polyethylene system resin constituent according to claim 2 which is what the two-component system polyethylene (A) obtained using said magnesium compound system Ziegler type catalyst depends on a two-step polymerization method.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is excellent in product properties, such as fabrication properties, such as a fluidity, drawdown-proof nature, and thick homogeneity, and rigidity, shock resistance, and environmental-stress-cracking-proof nature (ESCR is called hereafter.), and relates to the polyethylene system resin constituent which fitted especially the high cycle blow molding in which high velocity forming is possible.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally in the blow molding of polyethylene system resin, injection molding, inflation molding, and extrusion molding, the good ingredient of fabrication nature and physical properties is called for. Polyethylene resin excellent in fabrication nature, a physical characteristic, and chemical property is widely used especially for the hollow bottle currently generally used as food-grade containers, such as a detergent, a shampoo and a container for rinses, or edible oil, etc. Especially in these hollow bottle applications, to excel in properties, such as rigidity, fall-proof impact strength, and ESCR, is demanded. Moreover, in recent years, in order to aim at a cost cut, the resin which can fabricate the bottle of many in a short time is called for. As polyethylene resin which fills such a demand, a consistency is high and the thing with comparatively high and molecular weight which has large molecular weight distribution is suitable.

[0003] As an approach molecular weight manufactures the large comparatively high and polyethylene of a molecular weight distribution, the multistage polymerization method by the Ziegler type catalyst etc. is learned. However, the polymer manufactured by this approach had faults, like that it is easy to carry out drawdown, that resin generation of heat at the time of shaping is large, and shaping of the bottle of a complicated configuration is difficult, it was not suitable for the blow molding in a high speed, and, moreover, it had the fault that fall impact strength was small.

[0004] As an attempt which improves these, the approach of blending the polyethylene by which the polymerization was carried out to the polyethylene obtained by the multistage polymerization method by the Ziegler type catalyst with the chromium system catalyst is indicated by JP,59-196345,A and JP,60-36547,A. According to these, manufacture of the polyethylene resin which maintained balance, such as fall impact strength and ESCR, was possible, but it was difficult to improve the fluidity of resin. Moreover, although the resin constituent for tubular blown films of the polyethylene base by the same multistage polymerization method was proposed by JP,5-311016,A, in addition, the drawdown property etc. was inadequate.

[0005] Moreover, since the temperature of the resin which comes out of a die at the time of blow molding since the shear heating of the resin within an extruder becomes large when a fluidity extrudes bad resin using an extruder became high and the time amount which fully cools resin with metal mold became long, there was a problem that it was difficult to make a shaping rate quick. Therefore, the technical problem of this invention is to offer the polyethylene system resin constituent was excellent in rigidity, impact strength, ESCR, etc., and was excellent in drawdown-proof nature or thick homogeneity, and the fluidity moreover excelled [ constituent ] in high-velocity-forming nature well.

[0006]

[Means for Solving the Problem] As a result of inquiring wholeheartedly in view of the above-mentioned technical problem, this invention persons The polyethylene system resin constituent which has a specific property is excellent in a fluidity, and moreover ESCR is good. The polyethylene system resin constituent which has a header and still such a property excelling in high-velocity-forming nature A header and this invention were completed for being obtained by combining the polyethylene which has the specific molecular weight distribution acquired using a magnesium compound system Ziegler type catalyst, and the polyethylene obtained using the Philips mold catalyst. [0007] namely, : which is what offers the polyethylene system resin constituent characterized by this invention satisfying the conditions of the following (\*\*) - (\*\*) - (\*\*) — a high load melt flow rate (HLMFR) — 50-200g/— for 10 minutes The extrusion time amount of a (b) KYAPI log rough 190 degree C strand 24 seconds or more, (\*\*) - the die swell at the time of high load melt flow rate (HLMFR) measurement 90% or more (\*\*) — the following formulas (1) of the stress-cracking-proof nature (ESCR) (unit: time amount) in the pressure constant method for BET method when fabricating in a high load melt flow rate (HLMFR) (unit: g / 10 minutes), a consistency (d) (unit: g/cm<sup>3</sup>), and a bottle

[Equation 2]

$$(\text{HLMFR}) \times (\text{ESCR}) / 0.83 (d - 0.95) \times 10^3 \geq 2500 \quad (1)$$

It is in \*\*\*\*\*, and it is a (e) 20micrometer thickness film, and the fish eye more than 0.5mmphi is not accepted, but the fish eyes below 0.1mm or more 0.5mmphi are or less [ 0.1m ] 100 pieces / 2.

[0008] Hereafter, this invention is explained to a detail. (\*\*) of the polyethylene system resin concerning this invention — the values of HLMFR (the fluidity in a 21.6kg 10 times as many load as MFR is shown.) are 50g / 10 minutes — 200g / 10 minutes, and are 50g / 10 minutes — 150g / 10 minutes preferably. Since the fluidity of polyethylene resin worsens and HLMFR becomes [ the shear heating of the resin within an extruder ] large in 50g / less than 10 minutes, the resin temperature in the die at the time of blow molding becomes high, and high velocity forming which is the technical problem of this invention becomes impossible.

[0009] The shear heating of the resin between the screw barrels in that it is possible for it to be stabilized and to extrude resin even if it makes [ many ] an extrusion outlet, since the critical shear rate of (1) resin becomes high, although the detail of this reason is not clear, and (2) extruders can become small, since the resin temperature which came out of the die becomes low, the time amount which cools a bottle with metal mold can shorten, and it is possible that high velocity forming becomes possible as a result of the time amount which fabricates one bottle becoming short. If HLMFR of resin exceeds 200g / 10 minutes, drawdown-proof nature will fall remarkably and ESCR and the impact strength-proof of the bottle fabricated further will fall. moreover, a consistency — desirable — 0.93 — 0.96 g/cm<sup>3</sup> — it is 0.933 — 0.957 g/cm<sup>3</sup> more preferably. In less than three 0.93 g/cm<sup>3</sup>, when rigidity is too low or exceeds 0.96 g/cm<sup>3</sup>, there is a possibility that shock resistance and ESCR may become poor.

[0010] The extrusion time amount of a 190 degrees C [ according / the resin concerning this invention / to a (b) KYAPI log rough ] strand is a thing for 24 seconds or more. The KYAPI log rough used here is that (Product made from an Oriental energy machine) to which the bore furnished the orifice of the aperture of 2.095m, and 8.02mm of opening length to the bottom of the metal furnace 9.55mm and whose temperature are 190 degrees C. Where it inserted 15g pellet type resin into the furnace and the Ayr \*\* is fully carried out, after holding for 5 minutes at 190 degrees C, time amount (strand extrusion time amount) until melting extrusion and the extruded melting resin reach resin from a tip from a cage festival tip to 14cm lower part at the piston which descends in a part for 50mm/in rate from on a furnace is required 24 seconds or more. In less than 24 seconds, the working characteristic at the time of hollow molding will fall [ this time amount ] remarkably.

[0011] the resin concerning this invention — (\*\*) — the die swell at the time of high load melt flow rate (HLMFR) measurement is 90% or more of thing. Here, a die swell is a value the path of the resin strand at the time of HLMFR measurement indicates it to be whether it became how much large to the diameter of a cage festival, and the working characteristic at the time of hollow molding will fall [ the value of a die swell ] remarkably at less than 90%. In addition, the value of this die swell is calculated by the following formulas.

[Equation 3] Die swell (%) = (diameter of a strand (mm) - 2.095) / 2.095 × 100 [0012] the resin concerning this invention — (\*\*) — the relation of the stress-cracking-proof nature (ESCR) (unit: time amount) in the pressure constant method for BET method when fabricating in the value (unit: g / 10 minutes), consistency (d) (unit: g/cm<sup>3</sup>), and bottle of a high load melt flow rate (HLMFR) needs to fulfill the conditions of the following formulas (1).

[Equation 4]

$$(\text{HLMFR}) \times (\text{ESCR}) / 0.83 (d - 0.95) \times 10^3 \geq 2500 \quad (1)$$

[0013] ESCR is so weak that HLMFR is so large that a consistency is generally high. In order to fill the relation of a formula (1), the value of HLMFR needs to be large, and a consistency needs to be high, and ESCR needs to be strong. Here, ESCR fabricates the flat mold bottle (capacity of 380ml, weight 29.7g-30g) which has the configuration a transverse-plane sectional view is indicated in drawing 1 (a), and it indicates a side-face sectional view to be to (b), and is measured. The thickness of pinch-off die-length (H) 40mm-43mm, bottom weld flash die length of 45mm — 49mm, and the bottom face angle section (c) of a bottle of this shaping bottle is 400-600 micrometers. 100ml of 33% (Nippon Oil & Fats NS210) water solutions of the Nonion system surfactants is filled up with and sealed to each of these five bottles, and it puts into 60-degree C oven, and where 0.35kg / of pressures of 3 is put on the interior of a bottle cm, time amount until a crack occurs in a bottle is measured, and let the five averages be that value. The value of the relational expression (1) of HLMFR and a consistency (d) is 3000 or more preferably. The value of a formula (1) cannot obtain a bottle with good blow molding nature, rigidity, and ESCR property less than by 2500.

[0014] Furthermore, in a (e) 20micrometer thickness film, the fish eye more than 0.5mmphi is not accepted, but the fish eyes below 0.1mm or more 0.5mmphi of the resin concerning this invention are or less [ 0.1m ] 100 pieces / 2. When the fish eyes below 0.1mm or more 0.5mmphi are or more [ 0.1m ] 100 pieces / 2, the poor appearance of a bottle occurs. Measurement of a fish eye measures the fish eye per two visually 0.1m here about the film which fabricated to a part for 40m/in the extruder of 200 degrees C and 45mmphi, and taking over rate, and fabricated it by the blow ratio 3 to 20-micrometer thickness by the usual inflation molding.

[0015] Although there will be especially no limit if the polyethylene system resin constituent concerning this invention has satisfied the conditions of the above-mentioned (\*\*) — (\*\*), the polyethylene system resin constituent which fulfills such conditions, for example can be obtained by combining the polyethylene (A) and polyethylene (B) which are described below. In addition, in this invention, polyethylene contains the copolymer of ethylene besides the homopolymer of ethylene, and other alpha olefins. As other alpha olefins which constitute a copolymer here, a propylene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 4-methyl 1-pentene, 1-octene, etc. are mentioned.

[0016] Polyethylene (A) is two-component system polyethylene which consists of an amount component of giant molecules (a1) obtained using a magnesium compound system Ziegler type catalyst, and a low molecular weight constituent (a2). High load melt flow rates (HLMFR) are 0.2g / 10 minutes — 1.5g / 10 minutes, and 20g / 10 minutes

- 200g / 10 minutes of a melt flow rate (MFR) are [ the amount component of macromolecules in this case (a1) / a low molecular weight constituent (a2) ] desirable.

[0017] Even if it manufactures it by the approach of blending after manufacturing by the two-step polymerization method continuously manufactured with a reactor using the Ziegler catalyst of a magnesium chloride support mold or carrying out a polymerization separately, it does not interfere, but when both distributed condition etc. is taken into consideration, as for the two-component system polyethylene which consists of said amount component of giant molecules (a1) and low molecular weight constituent (a2), what is depended on a two-step polymerization method is desirable.

[0018] One of the most suitable manufacture approaches of these is the approach of carrying out the slurry polymerization of the component of low molecular weight for the amount component of macromolecules continuously in a latter reactor by the reactor of the preceding paragraph in the polymerization equipment which connected two pipe loop-formation reactors with the serial using the Ziegler catalyst of the magnesium chloride support mold currently indicated by JP,58-225105,A.

[0019] HLMFR of the amount component of macromolecules (a1) of polyethylene (A) — desirable — 0.2/10 minute -5g/— it is the range for 0.5g / 10 minutes - 2g / 10 minutes more preferably, and is the range of about 250,000-650,000 as weight average molecular weight for 10 minutes. Since many fish eyes occur in the bottle with which HLMFR was fabricated in 0.2g / less than 10 minutes, while an appearance is spoiled, when the welding reinforcement of the pinch-off section at the base of a bottle falls remarkably and exceeds 5g / 10 minutes, there is a possibility that an ESCR property may fall sharply.

[0020] moreover, the consistency of the amount component of macromolecules (a1) — desirable — 0.92 - 0.96 g/cm<sup>3</sup> — it is 0.92 - 0.95 g/cm<sup>3</sup> more preferably. When consistencies are less than three 0.92 g/cm<sup>3</sup>, the rigidity of a bottle worsens, and when exceeding 0.96 g/cm<sup>3</sup>, there is a possibility that an ESCR property may fall sharply.

[0021] the melt flow rate (a 2.16kg [ of loads ] melt flow rate: outline Following MFR.) of the low molecular weight constituent (a2) in polyethylene (A) — desirable — 20g / 10 minute -200g/— it is the range for 50g / 10 minutes - 160g / 10 minutes more preferably for 10 minutes. Since the fluidity of a polyethylene resin constituent is bad, when there is a possibility that resin temperature [ in / that they are 20g / less than 10 minutes / the die at the time of shaping ] may become high, high velocity forming which is the purpose of this invention becomes impossible and it, on the other hand, exceeds 200g / 10 minutes, the volume of smoke outbreak at the time of shaping increases, and there is a possibility that the welding reinforcement of the pinch-off section at the base of a bottle may fall remarkably further.

[0022] moreover, the consistency of a low molecular weight constituent (a2) — desirable — 0.92 - 0.98 g/cm<sup>3</sup> — it is 0.93 - 0.97 g/cm<sup>3</sup> more preferably. There is a possibility that it may become difficult [ what exceeds 0.98 g/cm<sup>3</sup> by worsening in less than three 0.92 g/cm<sup>3</sup> ] to manufacture the rigidity of a bottle.

[0023] The former (a1) is [ less than 5 - 30 % of the weight and the latter (a2) ] 95 - 70% of the weight or more of range, preferably, the former (a1) is 10 - 20 % of the weight, and the latter (a2) of the rate of the amount component of macromolecules which constitutes polyethylene (A), and a low molecular weight constituent is 90 - 80% of the weight of the range. ESCR and the impact strength-proof of mold goods will fall remarkably that the weight ratio of the amount component of macromolecules (a1) is less than 5 % of the weight. Moreover, when it comes to 30 % of the weight or more, the fluidity of a polyethylene resin constituent worsens, and the resin temperature in the die at the time of shaping becomes high, and becomes impossible [ high velocity forming which is the technical problem of this invention ].

[0024] what is obtained in this invention by carrying out the polymerization of the polyethylene (B) using the Philips mold catalyst — it is — the HLMFR — desirable — 2g / 10 minute -20g/— it is 5g / 10 minutes - 12g / 10 minutes more preferably, and is about 150,000-350,000 as weight average molecular weight for 10 minutes. a consistency — 0.92 - 0.96 g/cm<sup>3</sup> — it is 0.93 - 0.95 g/cm<sup>3</sup> more preferably.

[0025] The fluidity of a polyethylene resin constituent falls that HLMFR(s) of polyethylene (B) are 2g / less than 10 minutes, and there is a possibility that high velocity forming may no longer be realized. Moreover, in order to correct this, it is necessary to make the melt flow rate of polyethylene (A) high but, and if it is made high, a fish eye will occur in large quantities in a polyethylene resin constituent.

[0026] When HLMFR of polyethylene (B) exceeds 20g / 10 minutes, there is a possibility that ESCR of the fabricated bottle may fall sharply. There is a possibility that the rigidity of the bottle fabricated as the consistency of polyethylene (B) is less than [ 0.92g //cm ] three may fall sharply, and ESCR of the bottle fabricated when the consistency exceeded 3 [ 0.96g / / ] cm may fall sharply.

[0027] Although the polymerization of the polyethylene (B) is carried out using the Philips mold catalyst, since such a polymer has long-chain branching in a molecule, high melting tension is shown also in high HLMFR, and the most suitable property to use for this invention is shown. In addition, long-chain branching here can carry out a quantum to J.Macromol.Sci., Rev.Macromol.Chem., Phys., C29 (2-3), and 201-317 (1989) by 13 C-NMR using attribution of each peak of a publication. Long-chain branching per 1000 carbon of the polyethylene (B) component by this quantum approach has 0.05 or more desirable pieces, and its 0.1 more or more pieces are more desirable.

[0028] The Philips mold catalyst which carries out the polymerization of said polyethylene (B) supports a chromium compound to the support of an inorganic substance. When the polyethylene obtained by the polymerization method do not use the Philips mold catalyst is used, there are drawdown-proof nature, a die swell ratio, and a possibility that thick homogeneity may become a defect.

[0029] The blending ratio of coal of the polyethylene in the resin constituent of this invention (A) and polyethylene

(B) has the desirable range of (Polyethylene A) 85 % of the weight -50 % of the weight and (Polyethylene B) 50-15 % of the weight. When the ratio of polyethylene (A) is less than 50 % of the weight (when the ratio of polyethylene (B) exceeds 50 % of the weight), an ESCR property falls remarkably, and when exceeding 85 % of the weight, the drawdown-proof nature and the swell property at the time of blow molding worsen (when the ratio of polyethylene (B) is less than 15 % of the weight).

[0030] Unless the purpose of invention is spoiled, even if it blends and uses additives, such as a thermostabilizer, an antioxidant, and an antistatic agent, or a pigment, a bulking agent, or other thermoplastics according to an application, it does not interfere with the resin constituent of this invention.

[0031]

[Example] Although the example of manufacture of polyethylene, an example, and the example of a comparison are given and this invention is explained concretely hereafter, this invention is not limited at all by the following example. In addition, the examining method, blow molding machine, and vocabulary which were used in the example and the example of a comparison are as follows.

[0032] According to MFR:ASTM D -1238, it measured by the temperature of 190 degrees C, and 2.16kg of loads. According to HLMFR:ASTM D -1238, it measured by the temperature of 190 degrees C, and 21.6kg of loads.

Blow-molding machine: The small bottle was fabricated with the cylinder laying temperature of 170 degrees C, the die laying temperature of 200 degrees C, and the die temperature of 20 degrees C using the blow molding machine with the diameter extruder of 90mm (product made from BEKUMU).

[0033] Extrusion outlet: The die for blow molding with an outer diameter [ of 13mm ] and a bore of 10.5mm was attached in said extruder, and the extrusion outlet per time amount in screw-speed 75rpm was measured.

Resin temperature: The temperature of the resin in the die outlet at the time of said extrusion outlet measurement was measured with the contact process resin temperature plan.

[0034] Drawdown: The value which \*\* (ed) by time amount until it measures time amount until parison becomes 110cm length and parison becomes 10cm length at the time of said extrusion outlet measurement.

Parison die swell ratio: The value which measured the diameter of parison when becoming 20cm of parison length, and \*\* (ed) with the outer diameter of a die at the time of said extrusion outlet measurement.

[0035] Said extruder is used. To drawing 1 R> 1 (a) Bottle ESCR : A transverse-plane sectional view, Each of five flat bottles (weight of 30g) of 380ml capacity which shows a side-face sectional view to (b) is filled up with 100ml of water solutions of 33% of the Nonion system surfactants (Nippon Oil & Fats make NS210). It sealed and put into 60-degree C oven, and where the pressure of 0.35kg/cm<sup>2</sup> is put on the interior of a bottle, time amount until a crack occurs in a bottle was measured, and the five averages were taken.

[0036] Bottle appearance: The fish eye of the above-mentioned flat bottle and the condition of the pinch-off welding section were observed, and the following criteria estimated.

O — A very good condition, O — A good condition, x — Bad condition.

[0037] Izod (IZOD) impact strength: The Izod impactive strength with a notch by JIS K-7110 was measured.

Bottle cycle time: It is time amount required in order to fabricate one flat bottle (weight of 30g) of 380ml capacity in screw-speed 75rpm using said extruder.

[0038] Pinch-off welding section configuration: The pinch-off section of the base of the fabricated bottle was cut perpendicularly, the cross section was observed from the horizontal direction, the ratio of the thick thinnest part of the pinch-off section and the thickest part was measured, and the following criteria estimated.

O — The ratio of the thick thinnest part of the pinch-off section and the thickest part is 0.8 or more and x. — The ratio of the thick thinnest part of the pinch-off section and the thickest part is less than 0.8.

[0039] At the bottom of the metal furnace whose bores are 9.55mm and the temperature of 190 degrees C, Extrusion time amount of a strand : The aperture of 2.095mm, The KYAPI log rough of Make [ machine / Oriental energy ] which furnished the orifice of 8.02mm of opening length is used. Where it inserted 15g pellet type resin into the furnace and the Ayr \*\* is fully carried out, after holding for 5 minutes at 190 degrees C, Time amount until melting extrusion and the extruded melting resin reach resin from a tip from a cage festival tip to 14cm lower part at the piston which descends in a part for 50mm/in rate from on a furnace was measured.

[0040] Strand Die-swell (%): The path (mm) of the resin strand at the time of HLMFR measurement was measured, and it computed what% it became large to the diameter (2.095mm) of a cage festival.

Fish-eye level: The fish eye per two was visually measured 0.1m about the film fabricated by the extruder of 200 degrees C and 45mmphi, and a part for /and 40m blow ratio 3 in taking over rate to 20-micrometer thickness by inflation molding.

[0041] In the reactor for two-step polymerizations which connected the pipe loop-formation reactor of two polymerizations of the example (1) polyethylene of manufacture of polyethylene (A-1) with the serial, the solid-state catalyst component (magnesium support Ziegler catalyst) prepared according to the manufacturing method of the solid-state catalyst component of the example 1 of JP,58-225105,A was continuously supplied by having used the isobutane as the solvent, and the polymerization was started, using a hexene -1 as a comonomer. By returning to ordinary pressure, the isobutane was evaporated, it dried and the isobutane slurry of the discharged polyethylene was used as powder. Thus, for 1.0g / 10 minutes, and a consistency, 0.925 g/cm<sup>3</sup> and MFR of a low molecular weight constituent were [ HLMFR of the amount component of macromolecules / 150g / 10 minutes, and a consistency ] 0.957 g/cm<sup>3</sup>, and the weight ratio of the amount component of macromolecules and a low molecular weight constituent of the polyethylene (A-1) by which the polymerization was carried out was 15 to 85. HLMFR(s) of the generated polymer were 390g / 10 minutes, and the consistencies were 0.958 g/cm<sup>3</sup>. In addition, after carrying

out the polymerization of the measurement of a weight ratio on these conditions beforehand and measuring the amount of generation in the preceding paragraph, the polymerization of an order stage was again performed on these conditions, and the latter amount of generation was calculated from the total amount of generation. Moreover, HLMFR (or MFR) and the consistency of a polymer which were obtained by the latter polymerization mix each component which carried out the polymerization by the independent reactor, produce the calibration curve beforehand, and, thereby, searched for it.

[0042] (2) Except that it was made for the weight ratio of the amount component of polymerization giant molecules of polyethylene (A-2) and a low molecular weight constituent to be set to 25 to 75, the polymerization was performed like polyethylene (A-1). HLMFR(s) of the generated polymer were 250g / 10 minutes, and the consistencies were 0.956 g/cm<sup>3</sup>.

[0043] (3) Except that it was made for the weight ratio of the amount component of polymerization giant molecules of polyethylene (A-3) and a low molecular weight constituent to be set to 35 to 65, the polymerization was performed like polyethylene (A-1). HLMFR(s) of the generated polymer were 160g / 10 minutes, and the consistencies were 0.953 g/cm<sup>3</sup>.

[0044] (4) Except that it was made for the weight ratio of the amount component of polymerization giant molecules of polyethylene (A-4) and a low molecular weight constituent to be set to 0 to 100, the polymerization was performed like polyethylene (A-1). MFRs of the generated polymer were 150g / 10 minutes, and the consistencies were 0.957 g/cm<sup>3</sup>.

[0045] (5) It is polyethylene, except that HLMFR of the amount component of polymerization macromolecules of polyethylene (A-5) set the weight ratio of 0.923 g/cm<sup>3</sup>, the amount component of macromolecules, and a low molecular weight constituent and the consistency set to 25 to 75 for 0.7g / 10 minutes. (A-1) The polymerization was performed similarly. HLMFR(s) of the generated polymer were 104g / 10 minutes, and the consistencies were 0.954 g/cm<sup>3</sup>.

[0046] (6) HLMFR of the amount component of polymerization macromolecules of polyethylene (A-6) performed [ 0.15g / 10 minutes, and a consistency ] the polymerization like [ except that 0.922 g/cm<sup>3</sup> and MFR of a low molecular weight constituent set the weight ratio of the amount component of macromolecules, and a low molecular weight constituent and the consistency set it to 15 to 85 by 0.960 g/cm<sup>3</sup> for 300g / 10 minutes ] polyethylene (A-1). HLMFR(s) of the generated polymer were 200g / 10 minutes, and the consistencies were 0.958 g/cm<sup>3</sup>.

[0047] (7) HLMFR of the amount component of polymerization macromolecules of polyethylene (A-7) performed the polymerization like polyethylene (A-1) for 6g / 10 minutes, except that 0.928 g/cm<sup>3</sup> and MFR of a low molecular weight constituent set the weight ratio of 0.956 g/cm<sup>3</sup>, the amount component of macromolecules, and a low molecular weight constituent and the consistency set [ the consistency ] to 25 to 75 for 15g / 10 minutes. HLMFR (s) of the generated polymer were 230g / 10 minutes, and the consistencies were 0.955 g/cm<sup>3</sup>.

[0048] (8) Within the polymerization pipe loop-formation reactor of polyethylene (B-1), the hexane slurry of the catalyst which calcinated and acquired the Phillips catalyst which made the silica support a chromium trioxide was continuously supplied by having used the isobutane as the solvent, and the polymerization was started by making a hexene -1 into a comonomer. By returning to ordinary pressure, the isobutane was evaporated, it dried and the isobutane slurry of the discharged polyethylene was used as powder. Thus, HLMFR(s) of the obtained polymer were 6.2g / 10 minutes, and the consistency was 0.938-/cm<sup>3</sup>. Moreover, the long-chain degree was 0.2 piece / 1000 carbon.

[0049] (9) Except that the polymerization HLMFR of polyethylene (B-2) served as and it was made for a consistency to serve as 0.938 g/cm<sup>3</sup> for 16.1g / 10 minutes, the polymerization was performed completely like polyethylene (B-1). Moreover, the long-chain degree was 0.2 piece / 1000 carbon.

[0050] (10) HLMFR obtained and the consistency obtained the copolymer of 0.938 g/cm<sup>3</sup> for 6.5 / 10 minutes using the same catalyst and same reactor as polymerization polyethylene (A-1) of polyethylene (B-3).

[0051] The polyethylene (A-1) and polyethylene (B-1) which were mentioned above example 1 are mixed by the weight ratio 70 to 30. Subsequently to this mixture, as an antioxidant The electro stripper EA by Kao Corp. as 300 ppm and an antistatic agent for ultra NOx 626 1250 ppm, After adding 400 ppm of calcium stearates as a chlorine scavenger and mixing enough with a Henschel mixer, this mixture was extruded at 240 degrees C by CIM by the Japan Steel Works, Ltd., extrusion pelletizing was carried out with the 1 shaft extruder at the pan, and the polyethylene constituent was manufactured. The strand extrusion time amount of this polyethylene resin constituent, a strand die swell, and HLMFR were measured. Moreover, the molding characteristic and ESCR when fabricating this polyethylene resin constituent by said process condition were begun, and various physical properties were measured. Bottle cycle time was 6.8 seconds/a book. These results are shown in Table 1. Blow molding nature and physical properties were good so that clearly from Table 1.

[0052] The polyethylene constituent was obtained like the example 1 except [ all ] having used the polyethylene (A-2) which changed manufacture conditions so that the weight ratio of the amount component of macromolecules as example 2 polyethylene (A) and a low molecular weight constituent might be set to 25 to 75. The molding characteristic and physical properties are shown in Table 1. Blow molding nature and physical properties were good as shown in Table 1. Moreover, the bottle cycle time at this time was 7.8 seconds/a book.

[0053] The polyethylene constituent was manufactured like the example 2 except having set the weight ratio of combination in example 3 polyethylene (A-2) and polyethylene (B-1) to 80 to 20. The molding characteristic and physical properties are shown in Table 1. Blow molding nature and physical properties were good so that clearly from Table 1. Moreover, the bottle cycle time at this time was 7.2 seconds/a book.

[0054] The polyethylene constituent was manufactured like the example 2 except having set the weight ratio of combination in example 4 polyethylene (A-2) and polyethylene (B-1) to 60 to 40. The molding characteristic and physical properties are shown in Table 1. Blow molding nature and physical properties were good so that clearly from Table 1. Moreover, the bottle cycle time at this time was 9.0 seconds/a book.

[0055] The polyethylene constituent was manufactured like the example 1 except [ all ] having used the polyethylene (A-3) which changed manufacture conditions so that the weight ratio of the amount component of macromolecules as example of comparison 1 polyethylene (A) and a low molecular weight constituent might be set to 35 to 65. The molding characteristic and physical properties are shown in Table 2. Since ESCR worsened and resin temperature became as high as 240 degrees C by not satisfying a formula (1) although blow molding nature was satisfactory practically so that clearly from Table 2, bottle cycle time became long with 10.0 seconds/a book.

[0056] The polyethylene constituent was manufactured like the example 1 except [ all ] having used the polyethylene (A-4) which manufactured example of comparison 2 polyethylene (A) so that the weight ratio of the amount component of giant molecules and a low molecular weight constituent might be set to 0 to 100. The molding characteristic and physical properties are shown in Table 2. Relation of strand extrusion time amount, a strand die swell, and a formula (1) was not satisfied, but drawdown-proof nature was low and blow molding nature worsened so that clearly from Table 2. Moreover, Bottle ESCR and Izod impactive strength of the fabricated bottle fell. Moreover, the fish eye occurred on bottle external surface, and the configuration of the pinch-off welding section at the base of a bottle also worsened. Bottle cycle time was 6.1 seconds/a book.

[0057] The polyethylene constituent was manufactured like the example 2 except having set the weight ratio of combination in example of comparison 3 polyethylene (A-2), and polyethylene (B-1) to 40 to 60. The molding characteristic and physical properties are shown in Table 2. HLMFR of a constituent was low, as shown in Table 2, blow molding nature and physical properties are good, the problem did not have them practically, but since resin temperature became high with 242 degrees C, bottle cycle time became long with 10.3 seconds/a book.

[0058] The polyethylene constituent was manufactured like the example 3 of a comparison except having used the polyethylene (B-2) which changed polymerization conditions so that HLMFR of example of comparison 4 polyethylene (B) might become 16.1g / 10 minutes. The molding characteristic and physical properties are shown in Table 2. Although these were not able to satisfy a formula (1), but HLMFR of a resin constituent was able to become for 58g / 10 minutes, the consistency was able to become 0.948 g/cm<sup>3</sup> and resin temperature was also able to be low stopped with 226 degrees C so that clearly from a table, Bottle ESCR and Izod impactive strength of the fabricated bottle have fallen remarkably. Bottle cycle time was 8.9 seconds/a book.

[0059] HLMFR of the amount component of example of comparison 5 macromolecules mixed the polyethylene (A-5) of 25 to 75, and polyethylene (B-1) for 0.7g / 10 minutes, the weight ratio of 0.923 g/cm<sup>3</sup>, the amount component of macromolecules, and a low molecular weight constituent was mixed by the consistency by the weight ratio 95 to 5, and the polyethylene constituent was manufactured by the same approach as the manufacture approach of the polyethylene constituent shown in the example 1. The molding characteristic and physical properties are shown in Table 2. The value of strand extrusion time amount and a strand die swell had separated from the range of the requirements for this invention resin constituent, drawdown-proof nature was low and blow molding nature and a welding section configuration worsened so that clearly from a table.

[0060] It carried out completely like the example 2 except having used the polyethylene (B-3) which carried out the polymerization with the Ziegler type catalyst as an example of comparison 6 polyethylene (B) component. The molding characteristic and physical properties are shown in Table 2. The value of strand extrusion time amount and a strand die swell separated from the range demanded by this invention, and was low, and blow molding nature worsened so that clearly from a table. [ of drawdown-proof nature ]

[0061] It carried out completely like the example 1 except having used the polyethylene (A-6) which made low HLMFR of the amount component of macromolecules of example of comparison 7 polyethylene (A) with 0.15g / 10 minutes, and made MFR of a low molecular weight constituent high with 300g / 10 minutes. The molding characteristic and physical properties are shown in Table 2. Fish eye level was high and the bottle appearance and the welding section configuration were poor so that clearly from a table.

[0062] It carried out completely like the example 2 except having used the polyethylene (A-7) which made high HLMFR of the amount component of macromolecules of example of comparison 8 polyethylene (A) with 6g / 10 minutes, and made MFR of a low molecular weight constituent low with 15g / 10 minutes. The molding characteristic and physical properties are shown in Table 2. This resin constituent did not satisfy a formula (1), but its Bottle ESCR was faulty.

[0063]

[Table 1]



表 1

	試料名	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
		A-1	A-2	A-2	A-2
A成分	高分子量成分	高分子量のHLMFR (g/10min)	1.0	1.0	1.0
	成分	高分子量の密度 (g/cm <sup>3</sup> )	0.925	0.925	0.925
		低分子量成分	低分子量のMFR (g/10min)	150	150
	成分	低分子量の密度 (g/cm <sup>3</sup> )	0.957	0.957	0.957
		高分子量成分/低分子量成分重量比	15/85	25/75	25/75
	A成分のHLMFR (g/10min)	390	250	250	250
B成分	試料名	B-1	B-1	B-1	B-1
	B成分のHLMFR (g/10min)	6.2	6.2	6.2	6.2
組成物	B成分の密度 (g/cm <sup>3</sup> )	0.938	0.938	0.938	0.938
	A成分/B成分重量比	70/30	70/30	80/20	80/40
組	組成物のHLMFR (g/10min)	129	77	116	51
	組成物の密度 (g/cm <sup>3</sup> )	0.952	0.951	0.952	0.95
	押出量 (kg/Hr)	125.8	124.5	125.2	123.4
	樹脂温度 (°C)	206	215	210	227
	ドロウダウン	14.1	13.1	13.3	12.8
	バリツンダイスウェル比 (%)	203	204	203	201
	ホトルESCR (Hr(F50))	25.6	41	20.2	85.6
	IZOD衝撃強度	6.5	9.3	7.2	12.7
	ホトル外観	○	○	○	◎
	ホトル成形時間 (sec/本)	6.8	7.8	7.2	9.0
	ピンチオフ融着部形状	○	○	○	○
	ストラット押出時間	28.1	27.7	27.5	28.8
	ストラットダイスウェル	98	117	130	105
	式(1)の値	4794	3804	3372	4361
物	フィッシュアイレベル (0.1~0.5mmφ)	47	16	39	2
	フィッシュアイレベル (0.5mmφ以上)	0	0	0	0

[0064]

[Table 2]

表 2

	試料名	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
		A-3	A-4	A-2	A-2	A-5	A-2	A-6	A-7
A成分	高分子量成分	高分子量のHLMFR (g/10min)	1.0	—	1.0	1.0	0.7	1.0	0.15
	成分	高分子量の密度 (g/cm <sup>3</sup> )	0.925	—	0.925	0.925	0.823	0.925	0.822
		低分子量成分	低分子量のMFR (g/10min)	150	150	150	150	300	15
	成分	低分子量の密度 (g/cm <sup>3</sup> )	0.957	0.957	0.957	0.957	0.957	0.96	0.956
		高分子量成分/低分子量成分重量比	35/65	0/100	25/75	25/75	25/75	15/85	25/75
	A成分のHLMFR (g/10min)	160	MFR(150)	250	250	104	250	200	230
B成分	試料名	B-1	B-1	B-1	B-2	B-1	B-3	B-1	B-1
	B成分のHLMFR (g/10min)	6.2	6.2	6.2	16.1	6.2	6.5	6.2	6.2
組成物	B成分の密度 (g/cm <sup>3</sup> )	0.938	0.938	0.938	0.938	0.938	0.938	0.938	0.938
	A成分/B成分重量比	70/30	70/30	40/60	40/60	85/5	70/30	70/30	70/30
組	組成物のHLMFR (g/10min)	32	182	28	58	95	81	63	72
	組成物の密度 (g/cm <sup>3</sup> )	0.949	0.955	0.948	0.948	0.952	0.951	0.953	0.951
	押出量 (kg/Hr)	124.5	124.2	122.2	123.1	120.5	123	118.2	125.2
	樹脂温度 (°C)	240	198	242	226	213	215	223	218
	ドロウダウン	12.5	9.6	12.1	12.8	9	9.3	13.7	12.5
	バリツンダイスウェル比 (%)	202	181	204	205	173	182	202	201
	ホトルESCR (Hr(F50))	75.3	3.5	14.3	13.2	35.2	53	72.3	4.1
	IZOD衝撃強度	11.6	2.5	16.9	3.4	7.1	8.7	13.1	4.2
	ホトル外観	○	×	○	◎	○	○	×	○
	ホトル成形時間 (sec/本)	10.0	6.1	10.3	8.9	7.6	7.8	8.8	8.4
	ピンチオフ融着部形状	○	×	○	○	×	○	×	○
	ストラット押出時間	29.2	23.6	26.1	27.6	20.6	21.7	29.6	26.8
	ストラットダイスウェル	97	83	96	99	65	71	101	95
	式(1)の値	2000	1617	3665	527	4854	5172	7966	356
物	フィッシュアイレベル (0.1~0.5mmφ)	17	83	21	9	75	30	239	1
	フィッシュアイレベル (0.5mmφ以上)	0	0	0	0	0	0	3	0

[0065]

[Effect of the Invention] The polyethylene resin constituent of this invention has the description of a fluidity being good, generation of heat of the resin which comes out of the die at the time of blow molding being small, high velocity forming being possible, and drawdown-proof nature and thick homogeneity being good, and excelling in product properties, such as the rigidity of the fabricated bottle, shock resistance, and ESCR.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-166083

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月22日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 0 8 L 23/06

C 0 8 L 23/06

C 0 8 F 4/60

C 0 8 F 4/60

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-277048

(22) 出願日 平成10年(1998) 9月30日

(31) 優先権主張番号 特願平9-266654

(32) 優先日 平9(1997) 9月30日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 395018767

日本ポリオレフィン株式会社  
東京都港区虎ノ門一丁目26番5号

(72) 発明者 安川 雄一郎

神奈川県川崎市川崎区夜光二丁目3番2号  
日本ポリオレフィン株式会社川崎研究所  
内

(72) 発明者 佐々木 芳人

神奈川県川崎市川崎区夜光二丁目3番2号  
日本ポリオレフィン株式会社川崎研究所  
内

(74) 代理人 弁理士 大家 邦久 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエチレン系樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 剛性、衝撃強度、ESCR、耐ドローダウン性、肉厚均一性等に優れ、流動性が良好で、高速成形性に優れたポリエチレン系樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (ア) ハイロードメルトフローレート (HLMFR) が50~200g/10分、(イ) キャピログラフ190℃でのストランドの押出時間が24秒以上、(ウ) HLMFR測定時のダイスウェルが90%

以上、(エ) HLMFR、密度(d) およびボトルにした時の定圧法での耐ストレスクラッキング性 (ESCR) が式(1)の関係を満たし、(オ) 20μm厚フィルムで、0.5mmφ以上のフィッシュアイが認められず、0.1mm以上0.5mmφ以下のフィッシュアイが100個/0.1m<sup>2</sup>以下であるポリエチレン系樹脂組成物。

【数1】

$$(\text{HLMFR}) \times (\text{ESCR}) / 0.83 (d - 0.95) \times 10^3 \geq 2500 \quad (1)$$

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(ア)～(オ)の条件を満足することを特徴とするポリエチレン系樹脂組成物：

(ア) ハイロードメルトフローレート (HLMFR) が  $50 \sim 200 \text{ g}/10 \text{ 分}$ 、(イ) キャピログラフ  $190^\circ \text{C}$  でのストランドの押出時間が  $2.4 \text{ 秒}$  以上、(ウ) ハイロードメルトフローレート (HLMFR) 測定時のダイ

$$(\text{HLMFR}) \times (\text{ESCR}) / 0.83 \quad (d - 0.95) \times 10^3 \geq 2500 \quad (1)$$

の関係にあり、(オ)  $20 \mu \text{m}$  厚フィルムで、 $0.5 \text{ mm}$   $\phi$  以上のフィッシュアイが認められず、 $0.1 \text{ mm}$  以上  $0.5 \text{ mm}$   $\phi$  以下のフィッシュアイが  $100 \text{ 個}/0.1 \text{ m}^2$  以下である。

【請求項2】 マグネシウム化合物系チーグラー型触媒を用いて得られる高分子量成分 (a1) と低分子量成分 (a2) とからなる2成分系ポリエチレン (A)  $85 \text{ 重量}\% \sim 50 \text{ 重量}\%$  と、フィリップス型触媒を用いて得られるポリエチレン (B)  $50 \text{ 重量}\% \sim 15 \text{ 重量}\%$  とからなり、(1) 前記2成分系ポリエチレン (A) の高分子量成分 (a1) のハイロードメルトフローレート (HLMFR) が  $0.2 \text{ g}/10 \text{ 分} \sim 5 \text{ g}/10 \text{ 分}$ 、密度が  $0.92 \sim 0.96 \text{ g}/\text{cm}^3$  であり、低分子量成分 (a2) のメルトフローレート (MFR) が  $20 \text{ g}/10 \text{ 分} \sim 200 \text{ g}/10 \text{ 分}$ 、密度が  $0.92 \sim 0.98 \text{ g}/\text{cm}^3$  であり、かつ高分子量成分 (a1) と低分子量成分 (a2) の割合が前者 (a1)  $5 \sim 30 \text{ 重量}\%$  未満、後者 (a2)  $95 \sim 70 \text{ 重量}\%$  以上の範囲であり、(2) フィリップス型触媒を用いて得られるポリエチレン (B) のハイロードメルトフローレート (HLMFR) が  $2 \text{ g}/10 \text{ 分} \sim 20 \text{ g}/10 \text{ 分}$ 、密度が  $0.92 \sim 0.96 \text{ g}/\text{cm}^3$  である請求項1記載のポリエチレン系樹脂組成物。

【請求項3】 前記マグネシウム化合物系チーグラー型触媒を用いて得られる2成分系ポリエチレン (A) が2段重合法によるものである請求項2に記載のポリエチレン系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、流動性、耐ドローダウン性、肉厚均一性などの成形加工特性および剛性、耐衝撃性、耐環境亀裂性 (以下、ESCR と称する。) などの製品特性に優れ、特に高速成形可能なハイサイクル中空成形に適したポリエチレン系樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術およびその課題】 ポリエチレン系樹脂の中空成形、射出成形、インフレーション成形、押出成形においては、一般に成形加工性、および物性の良好な材料が求められている。特に洗剤、シャンプーおよびリンス用容器、あるいは食用油等の食品用容器等として一般的に使用されている中空ボトルには、成形加工性、物理的

スウェルが  $90\%$  以上、(エ) ハイロードメルトフローレート (HLMFR) (単位:  $\text{g}/10 \text{ 分}$ )、密度 (d) (単位:  $\text{g}/\text{cm}^3$ ) およびボトルに成形した時の定圧法での耐ストレスクラッキング性 (ESCR) (単位: 時間) が式 (1)

【数1】

特性および化学的特性にすぐれたポリエチレン樹脂が広く用いられている。これらの中空ボトル用途においては、特に剛性、耐落下衝撃強度およびESCR等の特性に優れることが要求される。また、近年ではコストダウンを図るため短時間でより多くのボトルの成形が可能な樹脂が求められている。このような要求を満たすポリエチレン樹脂としては、密度が高く、分子量が比較的高くかつ分子量分布が広いものが適している。

【0003】 分子量が比較的高くかつ分子量分布の広いポリエチレンを製造する方法としてはチーグラー型触媒による多段重合法などが知られている。しかしこの方法によって製造されるポリマーは、ドローダウンし易いこと、成形時の樹脂発熱が大きいこと、複雑な形状のボトルの成形が困難であること等の欠点があり、高速での中空成形には適しておらず、しかも落下衝撃強度が小さいという欠点があった。

【0004】 これらを改良する試みとして、例えば特開昭59-196345号公報や特開昭60-36547号公報にはチーグラー型触媒による多段重合法で得られたポリエチレンにクロム系触媒で重合されたポリエチレンを配合する方法が記載されている。これらによれば、落下衝撃強度、ESCR等のバランスのとれたポリエチレン樹脂の製造が可能であるが、樹脂の流動性を良くすることは困難であった。また、特開平5-311016号公報には同様の多段重合法によるポリエチレンベースのインフレーションフィルム用樹脂組成物が提案されているが、ドローダウン特性等がなお不十分であった。

【0005】 また、流動性が悪い樹脂を押出機を用いて押出す場合、押出機内での樹脂の剪断発熱が大きくなるため、中空成形時にダイから出る樹脂の温度が高くなり金型で樹脂を十分に冷却する時間が長くなるために成形速度を速くすることが困難であるという問題があった。従って、本発明の課題は、剛性、衝撃強度およびESCR等に優れ、耐ドローダウン性や肉厚均一性に優れ、しかも流動性がよく高速成形性に優れたポリエチレン系樹脂組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記課題に鑑み鋭意検討した結果、本発明者らは、特定の特性を有するポリエチレン系樹脂組成物が流動性に優れ、しかもESCRが良く、高速成形性に優れることを見出し、さらにその様な

特性を有するポリエチレン系樹脂組成物は、マグネシウム化合物系チーグラー型触媒を用いて得られる特定の分子量分布を有するポリエチレンとフィリップス型触媒を用いて得られるポリエチレンを組み合わせることにより得られることを見出し、本発明を完成した。

【0007】すなわち、本発明は下記(ア)～(オ)の条件を満足することを特徴とするポリエチレン系樹脂組成物を提供するものである：

(ア) ハイロードメルトフローレート (HLMFR) が

$$(\text{HLMFR}) \times (\text{ESCR}) / 0.83 (d - 0.95) \times 10^3 \geq 2500 \quad (1)$$

の関係にあり、(オ) 20 $\mu$ m厚フィルムで、0.5mm $\phi$ 以上のフィッシュアイが認められず、0.1mm以上0.5mm $\phi$ 以下のフィッシュアイが100個/0.1m<sup>2</sup>以下である。

【0008】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に係るポリエチレン系樹脂の(ア) HLMFR (MFRの10倍の21.6kgの荷重における流動性を示す。)の値は50g/10分～200g/10分であり、好ましくは50g/10分～150g/10分である。HLMFRが50g/10分未満では、ポリエチレン樹脂の流動性が悪くなり、押出機内での樹脂の剪断発熱が大きくなるため、中空成形時のダイにおける樹脂温度が高くなってしまい、本発明の課題である高速成形ができなくなる。

【0009】この理由の詳細は明らかではないが、

(1) 樹脂の臨界剪断速度が高くなるため、押出量を多くしても樹脂を安定して押出すことが可能であること、  
(2) 押出機内におけるスクリーパレル間での樹脂の剪断発熱が小さくなり、ダイから出た樹脂温度が低くなるためボトルを金型で冷却する時間を短縮でき、1ボトルを成形する時間が短くなる結果高速成形が可能となることが考えられる。樹脂のHLMFRが200g/10分を超えると耐ドローダウン性が著しく低下し、さらに成形されたボトルのESCRおよび耐衝撃強度が低下してしまう。また、密度は好ましくは0.93～0.96g/cm<sup>3</sup>、より好ましくは0.933～0.957g/cm<sup>3</sup>である。0.93g/cm<sup>3</sup>未満では剛性が低すぎたり、0.96g/cm<sup>3</sup>を超える場合は耐衝撃性、ESCRが不良となるおそれがある。

【0010】本発明に係る樹脂は、(イ) キャピログラ

$$(\text{HLMFR}) \times (\text{ESCR}) / 0.83 (d - 0.95) \times 10^3 \geq 2500 \quad (1)$$

【0013】ESCRは、一般的に密度が高いほど、またHLMFRが大きいほど弱い。式(1)の関係を満たすためには、HLMFRの値が大きく、密度が高く、かつESCRが強い必要がある。ここで、ESCRは図1(a)に正面断面図、(b)に側面断面図を示す形状を有する扁平型ボトル(容量380ml、重量29.7g～30g)を成形して測定される。この成形ボトルは、ピン

50～200g/10分、(イ) キャピログラフ190℃でのストランドの押出時間が24秒以上、(ウ) ハイロードメルトフローレート (HLMFR) 測定時のダイスウェルが90%以上、(エ) ハイロードメルトフローレート (HLMFR) (単位：g/10分)、密度(d) (単位：g/cm<sup>3</sup>) およびボトルに成形した時の定圧法での耐ストレスクラッキング性 (ESCR) (単位：時間) の以下の式(1)

【数2】

フによる190℃でのストランドの押出時間が24秒以上のものである。ここで用いられるキャピログラフは、内径が9.55mm、温度が190℃の金属製炉の最下部に口径2.095mm、口長8.02mmのオリフィスを設備したものの(東洋精機(株)製)である。炉内に15gのペレット状樹脂を挿入し十分にエア抜をした状態で190℃に5分間保持した後、炉の上から速度50mm/分にて降下するピストンにて樹脂を溶融押出し、押出された溶融樹脂がオリフィス先端から先端より14cm下方へ到達するまでの時間(ストランド押出時間)が24秒以上必要である。この時間が24秒未満では、中空成形時の加工特性が著しく低下してしまう。

【0011】本発明に係る樹脂は、(ウ) ハイロードメルトフローレート (HLMFR) 測定時のダイスウェルが90%以上のものである。ここで、ダイスウェルはHLMFR測定時の樹脂ストランドの径がオリフィス径に対してどの程度大きくなったかを示す値であり、ダイスウェルの値が90%未満では、中空成形時の加工特性が著しく低下してしまう。なお、このダイスウェルの値は以下の式によって求められる。

$$\text{【数3】ダイスウェル (\%) = (ストランド径 (mm) - 2.095) / 2.095 \times 100}$$

【0012】本発明に係る樹脂は、(エ) ハイロードメルトフローレート (HLMFR) の値 (単位：g/10分)、密度(d) (単位：g/cm<sup>3</sup>) およびボトルに成形した時の定圧法での耐ストレスクラッキング性 (ESCR) (単位：時間) の関係が以下の式(1)の条件を満たす必要がある。

【数4】

チオフ長さ(H) 40mm～43mm、下バリ長さ45mm～49mm、ボトルの底面角部(c)の厚みが400～600 $\mu$ mである。このボトル5本の各々にノニオン系界面活性剤(日本油脂製NS210)33%水溶液を100ml充填、密栓し、60℃のオープンに入れ、ボトル内部に0.35kg/cm<sup>2</sup>の圧力をかけた状態で、ボトルにクラックが発生するまでの時間を測定し、5本

の平均値をその値とする。HLMFRと密度(d)との関係式(1)の値は、好ましくは3000以上である。式

(1)の値が2500未満では、中空成形性、剛性、およびESCR特性の良好なボトルを得ることができない。

【0014】さらに、本発明に係る樹脂は、(オ)20 $\mu$ m厚フィルムにおいて、0.5mm $\phi$ 以上のフィッシュアイが認められず、0.1mm以上0.5mm $\phi$ 以下のフィッシュアイが100個/0.1m<sup>2</sup>以下である。0.1mm以上0.5mm $\phi$ 以下のフィッシュアイが100個/0.1m<sup>2</sup>以上の場合はボトルの外観不良が発生する。ここでフィッシュアイの測定は、通常のインフレーション成形により200℃、45mm $\phi$ の押出機、引き取り速度40m/分、ブロー比3にて20 $\mu$ m厚に成形したフィルムについて、0.1m<sup>2</sup>あたりのフィッシュアイを目視にて計量するものである。

【0015】本発明に係るポリエチレン系樹脂組成物は、上記(ア)～(オ)の条件を満足していれば特に制限はないが、例えばその様な条件を満たすポリエチレン系樹脂組成物は以下に記すポリエチレン(A)およびポリエチレン(B)を組み合わせてすることにより得ることができる。なお、本発明においては、ポリエチレンはエチレンの単独重合体のほか、エチレンと他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体を含む。ここで共重合体を構成する他の $\alpha$ -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル1-ペンテン、1-オクテン等が挙げられる。

【0016】ポリエチレン(A)は、マグネシウム化合物系チーグラ型触媒を用いて得られる高分子量成分

(a1)と低分子量成分(a2)とからなる2成分系ポリエチレンである。この場合の高分子量成分(a1)はハイロードメルトフローレート(HLMFR)が0.2g/10分～1.5g/10分であり、低分子量成分(a2)はメルトフローレート(MFR)が20g/10分～200g/10分が好ましい。

【0017】前記高分子量成分(a1)と低分子量成分(a2)とからなる2成分系ポリエチレンは、塩化マグネシウム担持型のチーグラ触媒を用い反応器で連続的に製造する2段重合法により製造してもよいし、あるいは別々に重合した後ブレンドする方法によって製造しても差支えないが、両者の分散状態等を考慮すると2段重合法によるものが好ましい。

【0018】これらの最も好適な製造方法の一つは、例えば特開昭58-225105号公報に開示されている塩化マグネシウム担持型のチーグラ触媒を用いてパイプリアクター2基を直列に繋いだ重合装置において、前段のリアクターで高分子量成分を、後段のリアクターにおいて低分子量の成分を連続的にスラリー重合する方法である。

【0019】ポリエチレン(A)の高分子量成分(a1)のHLMFRは、好ましくは0.2/10分～5g/

10分、より好ましくは0.5g/10分～2g/10分の範囲であり、重量平均分子量としては約25万～65万の範囲である。HLMFRが0.2g/10分未満では成形されたボトルにフィッシュアイが多く発生するため外観が損なわれるとともに、ボトル底面のピンチオフ部の融着強度が著しく低下してしまい、5g/10分を超えるとESCR特性が大幅に低下してしまうおそれがある。

【0020】また、高分子量成分(a1)の密度は、好ましくは0.92～0.96g/cm<sup>3</sup>、より好ましくは0.92～0.95g/cm<sup>3</sup>である。密度が0.92g/cm<sup>3</sup>未満の場合はボトルの剛性が悪くなってしまい、0.96g/cm<sup>3</sup>を超える場合はESCR特性が大幅に低下してしまうおそれがある。

【0021】ポリエチレン(A)中の低分子量成分(a2)のメルトフローレート(荷重2.16kgでのメルトフローレート：以下MFRと略記する。)は好ましくは20g/10分～200g/10分、より好ましくは50g/10分～160g/10分の範囲である。20g/10分未満であると、ポリエチレン樹脂組成物の流動性が悪いため、成形時のダイにおける樹脂温度が高くなるおそれがあり、本発明の目的である高速成形が不可能となり、一方200g/10分を超えると、成形時の発煙量が多くなり、さらにボトル底面のピンチオフ部の融着強度が著しく低下してしまうおそれがある。

【0022】また、低分子量成分(a2)の密度は、好ましくは0.92～0.98g/cm<sup>3</sup>、より好ましくは0.93～0.97g/cm<sup>3</sup>である。0.92g/cm<sup>3</sup>未満の場合はボトルの剛性が悪くなり、0.98g/cm<sup>3</sup>を超えるものは製造が困難となるおそれがある。

【0023】ポリエチレン(A)を構成する高分子量成分と低分子量成分の割合は前者(a1)が5～30重量%未満、後者(a2)が95～70重量%以上の範囲であり、好ましくは前者(a1)が10～20重量%、後者(a2)が90～80重量%の範囲である。高分子量成分(a1)の重量比率が5重量%未満であると、成形品のESCRおよび耐衝撃強度が著しく低下してしまう。また、30重量%以上となると、ポリエチレン樹脂組成物の流動性が悪くなり、成形時のダイにおける樹脂温度が高くなってしまい、本発明の課題である高速成形が不可能となる。

【0024】本発明において、ポリエチレン(B)はフィリップス型触媒を用い重合して得られるものであり、そのHLMFRが好ましくは2g/10分～20g/10分、より好ましくは5g/10分～12g/10分であり、重量平均分子量としては約15万～35万である。密度は0.92～0.96g/cm<sup>3</sup>、より好ましくは0.93～0.95g/cm<sup>3</sup>である。

【0025】ポリエチレン(B)のHLMFRが2g/10分未満であると、ポリエチレン樹脂組成物の流動性

が低下してしまい、高速成形が実現されなくなるおそれがある。また、これを是正するためにはポリエチレン (A) のメルトフローレートを高くする必要があるが、高くするとポリエチレン樹脂組成物中にフィッシュアイが大量に発生してしまう。

【0026】ポリエチレン (B) のHLMFRが20g/10分を超えると、成形されたボトルのESCRが大幅に低下してしまうおそれがある。ポリエチレン (B) の密度が $0.92\text{ g/cm}^3$ 未満であると成形されたボトルの剛性が大幅に低下してしまい、密度が $0.96\text{ g/cm}^3$ を超えると成形されたボトルのESCRが大幅に低下してしまうおそれがある。

【0027】ポリエチレン (B) はフィリップス型触媒を用いて重合されるが、このような重合体は、分子中に長鎖の分岐があるため、高いHLMFRにおいても高い溶解張力を示し、本発明に用いるのに最も好適な性質を示す。なお、ここでいう長鎖の分岐は、 $^{13}\text{C}$ -NMRにより、J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem., Phys., C29(2-3), 201-317(1989)に記載の各ピークの帰属を用いて定量することが可能である。この定量方法によるポリエチレン (B) 成分の炭素1000個当たりの長鎖分岐は0.05個以上が好ましく、さらに0.1個以上がより好ましい。

【0028】前記ポリエチレン (B) を重合するフィリップス型触媒は、無機物の担体にクロム化合物を担持したものである。フィリップス型触媒を用いない重合法で得たポリエチレンを使用した場合には耐ドローダウン性、ダイスウェル比、肉厚均一性が不良となってしまうおそれがある。

【0029】本発明の樹脂組成物中のポリエチレン (A) とポリエチレン (B) の配合割合は、ポリエチレン (A) 85重量%～50重量%、ポリエチレン (B) 50～15重量%の範囲が好ましい。ポリエチレン (A) の比率が50重量%未満の場合 (ポリエチレン (B) の比率が50重量%を超える場合)、ESCR特性が著しく低下し、85重量%を超える場合 (ポリエチレン (B) の比率が15重量%未満の場合) は中空成形時の耐ドローダウン性やスウェル特性が悪くなる。

【0030】本発明の樹脂組成物には、発明の目的を損なわない限り、用途に応じて熱安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤などの添加剤あるいは顔料、充填剤あるいは他の熱可塑性樹脂等を配合して用いても差し支えない。

#### 【0031】

【実施例】以下、ポリエチレンの製造例、実施例および比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、下記の例により本発明は何等限定されるものではない。なお、実施例および比較例において使用した試験法、中空成形機および用語は以下の通りである。

【0032】MFR: ASTM D-1238に従い温度190℃、荷重2.16kgで測定した。

HLMFR: ASTM D-1238に従い温度190℃、荷重21.6kgで測定した。

中空成形機: 90mm径押出機付き中空成形機 (ベクム社製) を用い、シリンダー設定温度170℃、ダイ設定温度200℃、金型温度20℃にて小型ボトルを成形した。

【0033】押出量: 前記押出機に外径13mm、内径10.5mmの中空成形用ダイを取り付け、スクリー回転数75rpmにおける時間当たりの押出量を測定した。樹脂温度: 前記押出量測定時のダイ出口における樹脂の温度を、接触式樹脂温度計で測定した。

【0034】ドローダウン: 前記押出量測定時に、パリソンが110cm長になるまでの時間を測定し、パリソンが10cm長になるまでの時間で除した値。

パリソンドイスウェル比: 前記押出量測定時に、パリソン長20cmになったときのパリソン径を測定し、ダイの外径で除した値。

【0035】ボトルESCR: 前記押出機を用いて、図1(a)に正面断面図、(b)に側面断面図を示す380ml容量の扁平型ボトル (重量30g) 5本の各々にノニオン系界面活性剤 (日本油脂製 NS210) 33%の水溶液100mlを充填、密栓し、60℃のオーブンに入れ、ボトル内部に $0.35\text{ kg/cm}^2$ の圧力をかけた状態で、ボトルにクラックが発生するまでの時間を測定し、5本の平均値をとった。

【0036】ボトル外観: 上記扁平型ボトルのフィッシュアイおよびピンチオフ融着部の状態を観察し、以下の基準で評価した。

◎…非常に良好な状態、○…良好な状態、×…悪い状態。

【0037】アイゾット (IZOD) 衝撃強度: JIS K-7110によるノッチ付きアイゾット衝撃強度を測定した。ボトル成形時間: 前記押出機を用いて、スクリー回転数75rpmにおいて380ml容量の扁平型ボトル (重量30g) 1本を成形するために必要な時間である。

【0038】ピンチオフ融着部形状: 成形されたボトルの底面のピンチオフ部を垂直方向に切断し、その断面を水平方向から観察し、ピンチオフ部の肉厚の最も薄い部分と最も厚い部分の比率を測定し以下の基準で評価した。

○…ピンチオフ部の肉厚の最も薄い部分と最も厚い部分の比率が0.8以上、

×…ピンチオフ部の肉厚の最も薄い部分と最も厚い部分の比率が0.8未満。

【0039】ストランドの押出時間: 内径が9.55mm、温度190℃の金属製炉の最下部に口径2.095mm、口長8.02mmのオリフィスを設備した東洋精機 (株) 製のキャピログラフを用い、炉内に15gのペレット状樹脂を挿入し十分にエア抜をした状態で190℃に5分間保

持した後、炉の上から速度50mm/分にて降下するピストンにて樹脂を溶融押出し、押出された溶融樹脂がオリフェス先端から先端より14cm下方へ到達するまでの時間を測定した。

【0040】ストランドダイスウェル(%) : HLMFR測定時の樹脂ストランドの径(mm)を測定し、オリフェス径(2.095mm)に対して何%大きくなったかを算出した。

フィッシュアイレベル : インフレーション成形により200℃、45mmφの押出機、引き取り速度40m/分、ブロー比3にて20μm厚に成形したフィルムについて、0.1m<sup>2</sup>あたりのフィッシュアイを目視にて計量した。

#### 【0041】ポリエチレンの製造例

##### (1) ポリエチレン(A-1)の重合

2基のパイプルーブリアクターを直列に繋いだ2段重合用リアクターにて、イソブタンを溶媒として、特開昭58-225105号公報の実施例1の固体触媒成分の製造法に従って調製した固体触媒成分(マグネシウム担持チグラ触媒)を連続的に供給し、モノマーとしてヘキセン-1を用い重合を開始した。排出されたポリエチレンのイソブタンスラリーは、常圧に戻すことによりイソブタンを蒸発させ、乾燥し粉末とした。このようにして重合されたポリエチレン(A-1)は、高分子量成分のHLMFRが1.0g/10分、密度が0.925g/cm<sup>3</sup>、低分子量成分のMFRが150g/10分、密度が0.957g/cm<sup>3</sup>であり、高分子量成分と低分子量成分の重量比率が15対85であった。生成した重合体のHLMFRは390g/10分、密度は0.958g/cm<sup>3</sup>であった。なお、重量比率の測定は、予め同条件で重合し、前段での生成量を測定した後、再度同条件で前後段の重合を行ない、全生成量から後段の生成量を求めた。また後段の重合で得られた重合体のHLMFR(あるいはMFR)および密度は、単独のリアクターで重合した各成分を混合し予め検量線を作製しておき、これにより求めた。

【0042】(2) ポリエチレン(A-2)の重合  
高分子量成分と低分子量成分の重量比率が25対75となるようにした以外は、ポリエチレン(A-1)と同様に重合を行なった。生成した重合体のHLMFRは250g/10分、密度は0.956g/cm<sup>3</sup>であった。

【0043】(3) ポリエチレン(A-3)の重合  
高分子量成分と低分子量成分の重量比率が35対65となるようにした以外は、ポリエチレン(A-1)と同様に重合を行なった。生成した重合体のHLMFRは160g/10分、密度は0.953g/cm<sup>3</sup>であった。

【0044】(4) ポリエチレン(A-4)の重合  
高分子量成分と低分子量成分の重量比率が0対100となるようにした以外は、ポリエチレン(A-1)と同様に重合を行なった。生成した重合体のMFRは150g/10分、密度は0.957g/cm<sup>3</sup>であった。

【0045】(5) ポリエチレン(A-5)の重合  
高分子量成分のHLMFRが0.7g/10分、密度が0.923g/cm<sup>3</sup>、高分子量成分と低分子量成分の重量比率を25対75とした以外は、ポリエチレン(A-1)と同様に重合を行なった。生成した重合体のHLMFRは104g/10分、密度は0.954g/cm<sup>3</sup>であった。

【0046】(6) ポリエチレン(A-6)の重合  
高分子量成分のHLMFRが0.15g/10分、密度が0.922g/cm<sup>3</sup>、低分子量成分のMFRが300g/10分、密度が0.960g/cm<sup>3</sup>で、高分子量成分と低分子量成分の重量比率を15対85とした以外は、ポリエチレン(A-1)と同様に重合を行なった。生成した重合体のHLMFRは200g/10分、密度は0.958g/cm<sup>3</sup>であった。

【0047】(7) ポリエチレン(A-7)の重合  
高分子量成分のHLMFRが6g/10分、密度が0.928g/cm<sup>3</sup>、低分子量成分のMFRが15g/10分、密度が0.956g/cm<sup>3</sup>、高分子量成分と低分子量成分の重量比率を25対75とした以外は、ポリエチレン(A-1)と同様に重合を行なった。生成した重合体のHLMFRは230g/10分、密度は0.955g/cm<sup>3</sup>であった。

【0048】(8) ポリエチレン(B-1)の重合  
パイプルーブリアクター内で、イソブタンを溶媒として、三酸化クロムをシリカに担持させたフィリップス触媒を焼成して得た触媒のヘキサンスラリーを連続的に供給し、ヘキセン-1をモノマーとして重合を開始した。排出されたポリエチレンのイソブタンスラリーは、常圧に戻すことによりイソブタンを蒸発させ、乾燥し粉末とした。このようにして得られた重合体のHLMFRは6.2g/10分、密度は0.938g/cm<sup>3</sup>であった。また長鎖分岐数は0.2個/1000炭素であった。

【0049】(9) ポリエチレン(B-2)の重合  
HLMFRが16.1g/10分、密度が0.938g/cm<sup>3</sup>となるようにした以外は、ポリエチレン(B-1)と全く同様に重合を行なった。また長鎖分岐数は0.2個/1000炭素であった。

【0050】(10) ポリエチレン(B-3)の重合  
ポリエチレン(A-1)と同様の触媒とリアクターを用い、HLMFRが6.5/10分、密度が0.938g/cm<sup>3</sup>の共重合体を得た。

#### 【0051】実施例1

前述したポリエチレン(A-1)とポリエチレン(B-1)とを重量比率70対30で混合し、ついでこの混合物に酸化防止剤として、ウルトラノックス626を300ppm、帯電防止剤として花王(株)製エレクトロストリッパーEAを1250ppm、塩素捕捉剤としてステアリン酸カルシウム400ppmを添加し、ヘンシェルミキサーで十分混合した後、この混合物を(株)日本製鋼所製CIMで240℃で押出し、さらに一軸押出機で押



出ペレタイズし、ポリエチレン組成物を製造した。このポリエチレン樹脂組成物のストランド押出時間、ストランドダイスウェル、HLMFRを測定した。またこのポリエチレン樹脂組成物を前記成形条件で成形したときの成形特性およびESCRを始め各種物性を測定した。ボトル成形時間は6.8秒/本であった。これらの結果を表1に示す。表1から明らかなように、中空成形性、物性とも良好であった。

#### 【0052】実施例2

ポリエチレン(A)としての高分子量成分と低分子量成分の重量比率を25対75となるように製造条件を変更したポリエチレン(A-2)を用いた以外は全て実施例1と同様にしてポリエチレン組成物を得た。成形特性および物性を表1に示す。表1に示されている様に、中空成形性、物性とも良好であった。またこのときのボトル成形時間は7.8秒/本であった。

#### 【0053】実施例3

ポリエチレン(A-2)とポリエチレン(B-1)との配合の重量比率を80対20とした以外は実施例2と同様にしてポリエチレン組成物を製造した。成形特性および物性を表1に示す。表1から明らかな様に、中空成形性、物性とも良好であった。またこのときのボトル成形時間は7.2秒/本であった。

#### 【0054】実施例4

ポリエチレン(A-2)とポリエチレン(B-1)との配合の重量比率を60対40とした以外は実施例2と同様にしてポリエチレン組成物を製造した。成形特性および物性を表1に示す。表1から明らかな様に、中空成形性、物性とも良好であった。またこのときのボトル成形時間は9.0秒/本であった。

#### 【0055】比較例1

ポリエチレン(A)としての高分子量成分と低分子量成分の重量比率が35対65となるように製造条件を変更したポリエチレン(A-3)を用いた以外は全て実施例1と同様にしてポリエチレン組成物を製造した。成形特性および物性を表2に示す。表2から明らかな様に、中空成形性は実用上問題はなかったが、式(1)を満足せず、ESCRが悪く、また樹脂温度が240℃と高くなったために、ボトル成形時間は10.0秒/本と長くなった。

#### 【0056】比較例2

ポリエチレン(A)を高分子量成分と低分子量成分の重量比率が0対100となるように製造したポリエチレン(A-4)を用いた以外は全て実施例1と同様にしてポリエチレン組成物を製造した。成形特性および物性を表2に示す。表2から明らかな様に、ストランド押出時間、ストランドダイスウェル、および式(1)の関係を満足せず、耐ドロウダウン性が低く、中空成形性が悪くなった。また成形したボトルのボトルESCR、およびアイゾット衝撃強度が低下した。またボトル外面にフィ

ッシュアイが発生し、ボトル底面のピンチオフ融着部の形状も悪くなった。ボトル成形時間は6.1秒/本であった。

#### 【0057】比較例3

ポリエチレン(A-2)とポリエチレン(B-1)との配合の重量比率を40対60とした以外は実施例2と同様にしてポリエチレン組成物を製造した。成形特性および物性を表2に示す。表2に示す様に、組成物のHLMFRが低く、中空成形性、物性とも良好であり、実用上問題はなかったが、樹脂温度が242℃と高くなったために、ボトル成形時間は10.3秒/本と長くなった。

#### 【0058】比較例4

ポリエチレン(B)のHLMFRが16.1g/10分となるように重合条件を変更したポリエチレン(B-2)を用いた以外は比較例3と同様にしてポリエチレン組成物を製造した。成形特性および物性を表2に示す。表から明らかな様に、これらは式(1)を満足せず、樹脂組成物のHLMFRが58g/10分、密度が0.948g/cm<sup>3</sup>となり、樹脂温度も226℃と低く抑えることができたが、成形したボトルのボトルESCRおよびアイゾット衝撃強度が著しく低下してしまった。ボトル成形時間は8.9秒/本であった。

#### 【0059】比較例5

高分子量成分のHLMFRが0.7g/10分、密度が0.923g/cm<sup>3</sup>、高分子量成分と低分子量成分の重量比率が25対75のポリエチレン(A-5)と、ポリエチレン(B-1)とを重量比率95対5で混合し、実施例1に示したポリエチレン組成物の製造方法と同じ方法でポリエチレン組成物を製造した。成形特性および物性を表2に示す。表から明らかな様に、ストランド押出時間、ストランドダイスウェルの値は本発明樹脂組成物の要件の範囲を外れており、耐ドロウダウン性が低く、中空成形性、融着部形状が悪くなった。

#### 【0060】比較例6

ポリエチレン(B)成分としてチグラー系触媒で重合したポリエチレン(B-3)を用いた以外は実施例2と全く同様に行なった。成形特性および物性を表2に示す。表から明らかな様に、ストランド押出時間、ストランドダイスウェルの値は本発明で要求される範囲を外れ、耐ドロウダウン性が低く、中空成形性が悪くなった。

#### 【0061】比較例7

ポリエチレン(A)の高分子量成分のHLMFRを0.15g/10分と低くし、低分子量成分のMFRを300g/10分と高くしたポリエチレン(A-6)を用いた以外は、実施例1と全く同様に行なった。成形特性および物性を表2に示す。表から明らかな様に、フィッシュアイレベルが高く、ボトル外観および融着部形状が不良であった。

#### 【0062】比較例8

ポリエチレン(A)の高分子量成分のHLMFRを6g

／10分と高くし、低分子量成分のMFRを15g／10分と低くしたポリエチレン（A-7）を用いた以外は、実施例2と全く同様に行なった。成形特性および物性を表2に示す。この樹脂組成物は式（1）を満足せ

ず、ボトルESCRが不良であった。

【0063】

【表1】

表 1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
A成分	試料名	A-1	A-2	A-2	A-2
	高分子量成分	高分子量のHLMFR (g/10min)	1.0	1.0	1.0
	成分	高分子量の密度 (g/cm <sup>3</sup> )	0.925	0.925	0.925
		低分子量成分	低分子量のMFR (g/10min)	150	150
	成分	低分子量の密度 (g/cm <sup>3</sup> )	0.957	0.957	0.957
		高分子量成分／低分子量成分重量比	15/85	25/75	25/75
	A成分のHLMFR (g/10min)		390	250	250
B成分	A成分の密度 (g/cm <sup>3</sup> )		0.958	0.956	0.956
	試料名		B-1	B-1	B-1
	B成分のHLMFR (g/10min)		6.2	6.2	6.2
	B成分の密度 (g/cm <sup>3</sup> )		0.938	0.938	0.938
	A成分/B成分重量比		70/30	70/30	80/20
	組成物のHLMFR (g/10min)		129	77	115
	組成物の密度 (g/cm <sup>3</sup> )		0.952	0.951	0.952
組成物	押出量 (kg/Hr)		125.8	124.5	125.2
	樹脂温度 (°C)		206	215	210
	ドロウダウン		14.1	13.1	13.3
	ハリソクダイヤル比 (%)		203	204	203
	ボトルESCR (Hr(F50))		25.6	41	20.2
	IZOD衝撃強度		6.5	9.3	7.2
	ボトル外観		○	○	○
物	ボトル成形時間 (sec/本)		6.8	7.8	7.2
	ピンチオフ融着部形状		○	○	○
	ストランド押出時間		26.1	27.7	27.5
	ストランドダイヤル		98	117	130
	式(1)の値		4794	3804	3372
	フィッシュアイル (0.1~0.5mmφ)		47	16	39
	フィッシュアイル (0.5mmφ以上)		0	0	0

【0064】

【表2】

表 2

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
A成分	試料名	A-3	A-4	A-2	A-2	A-5	A-2	A-6	A-7
	高分子量	高分子量のHLMFR (g/10min)	1.0	—	1.0	1.0	0.7	1.0	0.15
	成分	高分子量の密度 (g/cm <sup>3</sup> )	0.925	—	0.925	0.925	0.923	0.925	0.922
	低分子量	低分子量のMFR (g/10min)	150	150	150	150	150	300	15
	成分	低分子量の密度 (g/cm <sup>3</sup> )	0.957	0.957	0.957	0.957	0.957	0.957	0.958
	高分子量成分/低分子量成分重量比	35/65	0/100	25/75	25/75	25/75	25/75	15/85	25/75
	A成分のHLMFR (g/10min)	160	MFR(150)	250	250	104	250	200	230
	A成分の密度 (g/cm <sup>3</sup> )	0.953	0.957	0.956	0.956	0.954	0.956	0.958	0.955
	試料名	B-1	B-1	B-1	B-2	B-1	B-3	B-1	B-1
	B成分のHLMFR (g/10min)	6.2	6.2	6.2	16.1	6.2	6.5	6.2	6.2
B成分	B成分の密度 (g/cm <sup>3</sup> )	0.938	0.938	0.938	0.938	0.938	0.938	0.938	0.938
	A成分/B成分重量比	70/30	70/30	40/60	40/60	95/5	70/30	70/30	70/30
	組成物のHLMFR (g/10min)	32	182	28	58	95	81	63	72
	組成物の密度 (g/cm <sup>3</sup> )	0.949	0.955	0.948	0.948	0.952	0.951	0.953	0.951
	積出量 (kg/Hr)	124.5	124.2	122.2	123.1	120.5	123	118.2	125.2
	樹脂温度 (°C)	240	198	242	226	213	215	223	218
	ドロウダウン	12.5	9.6	12.1	12.8	9	9.3	13.7	12.5
	ハリソックスウェル比 (%)	202	181	204	205	173	182	202	201
	ボトルESCR (Hr(F50))	75.3	3.5	14.3	13.2	35.2	53	72.3	4.1
	ESOD衝撃強度	11.6	2.5	16.9	3.4	7.1	8.7	13.1	4.2
組成物	ボトル外観	○	×	○	◎	○	○	×	○
	ボトル成形時間 (sec/本)	10.0	6.1	10.3	8.9	7.6	7.8	8.8	8.4
	ヒンチワ融解後形状	○	×	○	○	×	○	×	○
	ストランド押出時間	29.2	23.6	26.1	27.6	20.6	21.7	28.6	26.6
	ストランドダイスウェル	97	83	96	99	65	71	101	95
	式(1)の値	2000	1617	3665	527	4854	5172	7966	356
	フィギュアイレベル (0.1~0.5mmφ)	17	83	21	9	75	30	239	1
	フィギュアイレベル (0.5mmφ以上)	0	0	0	0	0	0	3	0

【0065】

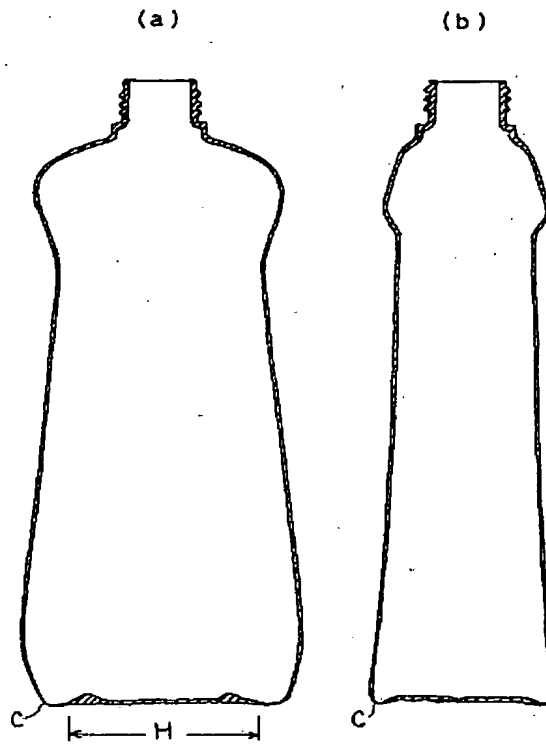
【発明の効果】本発明のポリエチレン樹脂組成物は、流動性が良好であり、中空成形時のゲイから出る樹脂の発熱が小さく高速成形が可能であり、耐ドロウダウン性や肉厚均一性が良好であり、かつ成形されたボトルの剛

性、耐衝撃性、ESCRなどの製品特性に優れているという特徴がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 ESCRを測定するために用いる偏平型ボトルの正面断面図(a)および側面断面図(b)である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 長岡 孝司  
大分県大分市大字中ノ洲2番地 日本ポリ  
オレフィン株式会社大分工場技術部内

(72)発明者 刀祢明 信弘  
大分県大分市大字中ノ洲2番地 日本ポリ  
オレフィン株式会社大分工場技術部内